Ueber

Fluorescëin und Phtalëin-Orcin.

Inaugural-Dissertation

der

philosophischen Facultät der Universität Strassburg

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Emil Fischer
aus Euskirchen (Preussen).

Bonn,

Druck von P. Neusser.

1874

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552708_0103

Die natürlichen im Thier- und Pflanzenkörper vorkommenden Farbstoffe haben seit den ersten Anfängen der organischen Chemie das Interesse der Chemiker in hohem Masse beansprucht. Einerseits war es die technische Bedeutung dieser Substanzen, die zu einem Studium derselben aufforderte, andererseits aber auch das wissenschaftliche Interesse, welches sich an ihre chemische Kenntniss, an ihre Entstehung und ihre Beziehungen zum pflanzlichen und thierischen Organismus knüpfte.

Dass die Bemühungen zahlreicher Forscher in dieser Richtung lange Zeit nur zu sehr unvollkommenen Resultaten führten, findet seinen Grund in der complicirten Zusammensetzung jener Körper, sowie in dem damals für solche Untersuchungen ungenügenden Ausbau der organischen Chemie. Erst mit der Entwickelung unserer Kenntniss von der aromatischen Reihe mehrten sich rasch die Beziehungen jener Farbstoffe zu bisher bekannten Körpern, indem es gelang, aus vielen derselben durch geeignete Reactionen Zersetzungsproducte zu erhalten, deren Constitution von anderer Seite aufgeklärt war.

Die Entdeckung der Anilinfarben und ihre technische Ausbeutung absorbirte allerdings längere Zeit die Hauptkräfte der Farbchemie und beeinträchtigte dadurch die weitere Forschung in jenem Gebiete wesentlich; mit dem Abbau dieser sich so rasch und glänzend entwickelnden Industriebranche indess wandte sich das Interesse der Chemiker, angeregt durch die ausserordentlichen Erfolge der Technik und Wissenschaft, wieder

in erhöhtem Massstabe den natürlichen Farbstoffen zu. Die auf analytischem Wege bis dahin gewonnenen Thatsachen gaben bald Veranlassung zu dem Streben, in synthetischer Weise in dem Studium jener Körper weiter vorzudringen, was auch rasch zu ungeahnten Resultaten führte. Mit der Synthese des Indigo's [1]), mit der künstlichen Darstellung des Alizarins [2]) war das Problem, natürliche Farbstoffe künstlich zu bereiten, gelöst, und zugleich die Hoffnung begründet, in ähnlicher Weise zu jener grossen Klasse von Farbstoffen zu gelangen, die in den verschiedenen Farbhölzer enthalten sind und in der Technik eine so ausgedehnte Verwendung finden.

Der erste und wichtigste Schritt hierzu ist seitdem geschehen durch die Entdeckung der Phenolfarbstoffe durch Herrn Prof. A. Baeyer [3]).

Die eigenthümliche Reaction, denen dieselben ihre Entstehung verdanken, wurde zuerst bei dem durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Pyrogallussäure entstehenden Gallëin beobachtet und hat sich im Laufe der Untersuchung nicht nur für alle Phenole, sondern auch für eine ganze Anzahl von Säuren der aromatischen- und Fettreihe als gültig erwiesen. Sie beruht einfach auf Wasserentziehung und dadurch eintretender Condensation, welche die Verkettung mehrerer Phenole durch ein aus der betreffenden Säure herstammendes Radical veranlasst, und führt so durch eine der schönsten Synthesen zu einer fast unbegrenzten Anzahl von Körpern, die durch ihre Beziehungen zu einer grossen Klasse von natürlichen Farbstoffen ein besonderes Interesse haben. Einerseits gehören nämlich mehrere Glieder der durch jene

---

1) A. Emmerling u. C. Engler, Ber. d. d. chem. Ges. III, 885.

2) C. Graebe u. C. Liebermann, Ber. d. d. chem. Ges. II, 14, 332.

3) Ber. d. d. chem. Ges. IV, 457. 555. 658.

Reaction entstehenden Körpergruppe selbst zu den Farbstoffen, andererseits werden die meisten derselben durch Einwirkung von Schwefelsäure und andere Agentien in solche übergeführt, die sämmtlich mit dem Verhalten der verschiedenen Holzfarbstoffe die grösste Aehnlichkeit besitzen; ferner ist es für die bis jetzt bestuntersuchten Farbhölzer nachgewiesen, dass sie bei gewissen Zersetzungen, durch schmelzendes Kali, durch trokne Destillation oder Salpetersäure Phenole liefern und mithin Abkömmlinge derselben sein müssen; endlich ist die obige Reaction im Grunde eine so einfache und den Bedingungen im pflanzlichen Organismus hinreichend angepasste, dass eine ähnliche Entstehuug der Holzfarbstoffe im Pflanzenkörper grosse Wahrscheinlichkeit hat, jedenfalls aber ein inniger Zusammenhang der letzteren mit den Phenolfarbstoffen kaum einem Zweifel unterliegen kann.

Die Synthese der verschiedenen Farbhölzer ist damit in nicht zu weite Ferne gerückt und wird kaum noch Schwierigkeiten bieten, wenn es auf analytischem Wege gelingt, ihre Generatoren vollständig zu ergründen.

Die Versuche in dieser Richtung sind allerdings bis jetzt auf bedeutende Schwierigkeiten gestossen; die in den Holzfarbstoffen vorhandenen Phenole lassen sich zwar ziemlich leicht durch Schmelzen mit Kali, durch Behandeln mit HNO_3 etc. nachweisen; die Natur der dieselben verkettenden Bindesubstanz dagegen ist bis jetzt für keinen jener Farbstoffe constatirt worden.

Es scheint desshalb einstweilen mehr Aussicht vorhanden zu sein, durch ein eingehendes Studium der synthetisch erhaltenen Phenolfarbstoffe und ihrer Beziehungen zu den natürlichen, über die Natur der letzteren grössere Aufklärung zu erhalten und so ihre Synthese anzubahnen.

Zu diesem Zweck eignen sich vorläufig am Besten die durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Phenole entstehenden sog. Phtaleïne, welche durch Bestän-

digkeit und Krystallisationsfähigkeit vor allen anderen Gliedern der Gruppe ausgezeichnet sind, und ich übernahm desshalb auf Veranlassung von Herrn Prof. Baeyer die Untersuchung des Phtaleïn-Orcins und Phtaleïn-Resorcins, deren Resultate ich in Nachfolgendem mittheile.

Fluorescëin oder Phtaleïn-Resorcin.

Diese schon von Herrn Prof. Baeyer[1]) beschriebene Substanz wurde zuerst erhalten durch Erhitzen von Resorcin und Phtalsäureanhydrid auf 195°.

Nachdem sich bei der Untersuchung der übrigen Phtaleïne, des Phenols, Hydrochinons etc. gezeigt, dass ihre Bildung sich meist glatter und rascher unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel, namentlich conc. Schwefelsäure, vollzieht, lag es nahe, dieselben Versuche mit Fluorescëin zu wiederholen.

Beim ersten Versuch wurde Resorcin (2 Mol.) mit Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) und dem gleichen Gewicht concentr. Schwefelsäure auf 130° erhitzt. Die lebhafte Entwicklung von schwefliger Säure zeigte indess das Unterlaufen von secundären Reactionen an, in Folge deren die erhaltene Schmelze mit ziemlich grossen Mengen von Oxidationsproducten verunreinigt war; es wurde dadurch die Anwendung einer niedrigeren Temperatur angezeigt und desshalb ein neuer Versuch bei 100° angestellt. Dieselben Mengen von Resorcin, Phtalsäureanhydrid und Schwelfelsäure wurden auf dem Wasserbade digerirt. Sobald die Masse geschmolzen, giebt sich der Beginn der Reaction durch das Eintreten einer dunkelrothen Färbung zu erkennen. Nach 5—6stündigem Erhitzen wird die Masse dickflüssig und die Reaction ist beendet. Die nach dem Erkalten fest gewordene, dunkelrothe Schmelze wurde zunächst, um unzersetztes

1) Ber. d. d. chem. Ges. IV, 558. 662.

Resorcin und Schwefelsäure zu entfernen, mit kaltem Wasser ausgewaschen, da bei Anwendung von heissem das Product sich zu verharzen schien, und zur weiteren Reinigung aus Holzgeist umkrystallisirt. Beim langsamen Verdunsten der Lösung bei Wintertemperatur erhält man schöne, prismatisch ausgebildete Krystalle, die meist sternförmig zusammengewachsen sind und eine gelbrothe Farbe besitzen. Dieselben wurden anfangs für reines Fluorescëin gehalten; indess zeigte die Substanz in jeder Beziehung so merkwürdige und von den früheren Beobachtungen abweichende Eigenschaften, ausserdem führten die Analysen zu so unverständlichen Resultaten, dass eine qualitative Untersuchung dadurch veranlasst wurde, die die Anwesenheit von Schwefel in der Verbindung nachwies. Weiterhin wurde der Körper als eine Verbindung von Fluorescëin mit Schwefelsäure erkannt, die unten näher beschrieben ist. Die Bildung dieser Verbindung durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Fluorescëin, welche zwar ziemlich leicht in letzteres umgewandelt werden kann, aber doch die Reindarstellung desselben sehr erschwert, lässt die obige Darstellungsweise, welche bei den übrigen Phtalëinen glatter geht, für das Fluorescëin gegenüber der von Herrn Prof. Baeyer angegebenen als unvortheilhaft erscheinen, und es wurde desshalb nach der letzteren Methode ausschliesslich zur Darstellung im Grösseren verfahren.

1 Mol. frisch geschmolzenes Phtalsäureanhydrid wird mit 2 Mol. destillirtem Resorcin sorgfältig gemengt im Oelbad auf 195—200° erhitzt. Nach etwa $^1/_2$ Stunde tritt die Reaction unter Aufschäumen der Masse und Entweichen von Wasserdämpfen ein. Man setzt das Erhitzen fort, bis alle Gasentwickelung aufhört und die Masse ganz fest geworden ist, was bei kleineren Mengen schon nach 2—3, bei Mengen von 100 Gr. nach 6—8 Stunden der Fall ist. Die erhaltene dunkelrothe Schmelze wird fein zerrieben und längere Zeit mit Wasser aus-

gekocht, um unzersetztes Resorcin und Phtalsäureanhydrid zu entfernen. Das abfiltrirte und getrocknete Product stellt je nach der Reinheit ein ziegel- oder dunkelrothes Pulver vor; bei Darstellung von kleineren Mengen wurde stets eine hellere und wesentliche reinere Masse erhalten, wesshalb es sich empfiehlt, nicht mehr als 10—20 Gr. auf einmal zu verschmelzen.

Durch Auflösen des Rohproducts in Holzgeist und langsames Verdunsten der Lösung erhält man das Fluorescëin in hellgelben, prismatischen Krystallen; aus der concentrirten Lösung in Holzgeist oder Alkohol setzt es sich in dunkelrothen Krusten oder als feinkörniges Pulver ab. Durch Umkrystallisiren ist es indess kaum von den hartnäckig anhaftenden Verunreinigungen zu trennen, und es wurde desshalb die Reinigung der Substanz auf indirecte Weise bewerkstelligt, durch Ueberführung in die unten beschriebene Acetylverbindung. Letztere lässt sich vermöge ihrer grossen Krystallisationsfähigkeit leicht reinigen; da sie zudem unter dem Einflusse von Alkalien in ihre Generatoren zerfällt, so wurde aus der reinen, durch die Analyse controllirten Acetylverbindung leicht Fluorescëin im reinen Zustand erhalten durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge, bis Alles gelöst ist, und Ansäuern der dunkelrothen, alkalischen Lösung mit Essigsäure, wobei sich das Fluorescëin in hellgelben Flocken abscheidet. Der abfiltrirte, sorgfältig mit Wasser gewaschene Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisirt, bei 130° getrocknet und analysirt.

0,226 gr. gab 0,5968 CO_2 und 0,0774 H_2O

gef.	ber. f. $C_{20} H_{12} O_5$
C 72,02 %	C 72,29 %
H 3,81 „	H 3,61 „

Die Analyse der jedenfalls reinen Substanz bestätigt also vollständig die von Herrn Prof. Baeyer früher aufgestellte Formel des Fluorescëins. Es entsteht dasselbe analog dem von Herrn Grimm dargestellten

isomeren Phtaleïn-Hydrochinon [1]) durch Vereinigung von 1 Mol. Phtalsäureanhydrid mit 2 Mol. Resorcin unter Austritt von $2\,H_2O$.

$$C_8H_4O_3 + 2\,C_6H_6O_2 = C_{20}H_{12}O_5 + 2H_2O.$$

Dieser Vorgang lässt sich nach allen bis jetzt bekannten Thatsachen nur so deuten, dass das an 2 C gebundene O-Atom des Phtalsäureanhydrids mit 2 H aus dem Benzolkerne je eines Resorcins unter Condensation H_2O bildet, während zu gleicher Zeit 2 von den 4 OH-Gruppen der beiden Resorcine unter Anhydridbildung H_2O abgeben; es würde demnach dem Fluorescëin folgende Structurformel zukommen:

$$C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}-CO-C_6H_3\cdot(OH)\\ -CO-C_6H_3\cdot(OH)\end{matrix}\end{>}O$$

welche Ansicht sich denn auch durch Untersuchung seiner Derivate vollständig bestätigt hat. Das Fluorescëin stellt im trocknen Zustand ein scharlachrothes, krystallinisches Pulver vor. Es ist weder flüchtig noch ohne Zersetzung schmelzbar; beim Erhitzen bleibt es bis etwa 280° unverändert; über 290° fängt es an, sich stark zu bräunen und zersetzt sich schliesslich vollständig unter Entweichen von Wasser und einer geringen Menge brauner, aromatischer Dämpfe, während der grösste Theil als glänzende Kohle zurückbleibt. In den meisten Lösungsmitteln ist es schwer löslich; in kaltem Wasser unlöslich, in heissem nur wenig; Zusatz von Säuren erhöht die Löslichkeit beträchtlich. Die besten Lösungsmittel sind Alkohol, Holzgeist und Aceton, worin es sich namentlich beim längern Kochen in ziemlicher Menge löst; aus den heiss concentrirten Lösungen scheidet es sich beim längeren Stehen in rothen Krusten ab, beim langsamen Verdunsten krystallisirt es aus Holzgeist in hellgelben, kleinen, meist sternförmig vereinten Prismen. Aether, Benzol, Toluol, Chloroform lösen es kaum.

1) Ber. d. d. chem. Ges. VI. 506.

Mit Alkalien und Ammoniak bildet es Verbindungen, die sich in Wasser und Alkohol ausserordentlich leicht, weniger in concentr. Alkali, mit dunkelrother Farbe lösen. Diese Lösungen, vorzüglich die ammoniakalische, zeigen beim Verdünnen eine prachtvoll grüne Fluorescenz, die so intensiv ist, dass die allergeringsten Mengen von Fluorescëin dadurch mit Sicherheit nachzuweisen sind, und welche die Ueberführung des Resorcins in Fluorescëin jedenfalls als das genaueste und bequemste Erkennungsmittel für Ersteres erscheinen lässt. Es genügt zur Prüfung auf Resorcin, eine geringe Menge der zu untersuchenden, trocknen Substanz mit etwas Phtalsäureanhydrid und concentr. Schwefelsäure einige Minuten auf 130° zu erwärmen. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit Ammoniak lässt die characteristische Fluorescenz keinen Zweifel über das Vorhandensein von Resorcin. Selbst die Anwesenheit anderer Phenole (Phenol, Hydrochinon, Orcin, Pyrogallussäure, Naptol), so weit deren Verhalten zu Phtalsäureanhydrid bis jetzt untersucht ist, beeinträchtigt die Reaction kaum. Bei grösseren Mengen von Resorcin genügt auch hier Erhitzen mit Schwefelsäure, da die nebenbei entstehenden Phtaleïne der übrigen Phenole meist keine oder nur sehr geringe Fluorescenz zeigen. Handelt es sich aber um den Nachweis von Spuren von Resorcin, so ist es vorzuziehen, die Ueberführung in Fluorescëin durch blosses Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid auf 195° zu bewerkstelligen. Da die Bildung der übrigen Phtaleïne, mit Ausnahme des Gallëins, ohne Schwefelsäure bei dieser Temperatur nicht stattfindet, so erhält man auf Zusatz von Wasser und Ammoniak eine farblose Lösung, in der die Fluorescenz zur vollen Geltung kommt. Einige Versuche, die darüber angestellt wurden, ergaben, dass bei Gemengen von 1 Th. Resorcin auf 100 Th. Phenol oder Orcin 0,1 Gr. genügt, um nach $^1/_2$stündigem Erhitzen auf 195° und Zusatz von verdünntem Ammoniak

durch die noch sehr intensive Fluorescenz die Anwesenheit von Resorcin mit Sicherheit zu constatiren.

Versuche, die Alkaliverbindungen des Fluorescëins zu isoliren, führten zu keinem Resultat. Eine Lösung von Fluorescëin in Kalicarbonat zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol aufgenommen, hinterliess über Schwefelsäure verdunstet einen amorphen, dunkelrothen Rückstand, der kalihaltig war, aber in keine zur Analyse geeignete Form gebracht werden konnte.

Verhalten des Fluorescëins gegen verschiedene Reagentien.

Das Fluorescëin trägt im Allgemeinen den Character eines sehr beständigen Körpers. Von nicht zu starken Oxidationsmitteln, verdünnter Salpetersäure, Ferricyankalium etc., wird es selbst in der Wärme nicht angegriffen; auch concentr. Salpetersäure bleibt in der Kälte ohne Wirkung; rauchende dagegen zersetzt das Fluorescëin schon in der Kälte langsam unter starker Erwärmung der Lösung; die Producte der Einwirkung sind unten beschrieben.

Chlor wirkt auf Fluorescëin im trocknen Zustand nicht ein; in verdünnter alkalischer Lösung dagegen wird dasselbe sehr bald verändert; es scheidet sich ein flockiger, gelber Niederschlag ab, der sich in Alkalien mit gelbrother Farbe, aber ohne Fluorescenz, löst; in Alkohol, Aceton ist er leicht löslich, konnte aber noch nicht krystallisirt erhalten werden.

Rauchende HJ wirkt selbst bei 250° nicht auf Fluorescëin ein, ebensowenig PCl_3 bei Siedetemperatur.

Schmelzendes Aetzkali zersetzt dasselbe erst bei sehr hoher Temperatur; die entstehenden Producte sind unten beschrieben.

Ausserordentlich leicht dagegen wird Fluorescëin in alkalischer Lösung durch Reductionsmittel verändert.

Eine Lösung in verdünnter Natronlauge wird von Zinkstaub schon langsam in der Kälte, rascher beim Erhitzen unter Entfärbung der Flüssigkeit reducirt. Der dabei entstehende Körper bildet sich jedenfalls analog den sog. Phtalinen der übrigen Phenole durch Aufnahme von Wasserstoff, ist aber weit unbeständiger als jene. Beim Stehen an der Luft schon färbt sich die alkalische Flüssigkeit roth unter Rückbildung von Fluorescëin; augenblicklich erfolgt diese Umwandlung beim Ansäuern; unter Gasentwicklung fallen gelbe Flocken von Fluorescëin aus; es ist drum nicht möglich, den Körper zu isoliren.

Diacetylfluorescëin.

Zur Bestätigung der oben aufgestellten Constitutionsformel des Fluorescëins war zunächst die Anzahl der OH-Gruppen in demselben zu constatiren. Zu diesem Zwecke diente die Ueberführung in die Acetylverbindung. Am besten erhält man letztere durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid: Fluorescëin (Rohproduct) wird mit dem 3—4fachen Gewicht von Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler auf 140° erhitzt, so dass die Flüssigkeit in gelindem Sieden bleibt. Sobald Alles gelöst ist und eine herausgenommene Probe mit Alkohol versetzt gelbe Krystalle abscheidet, die in verdünntem NH_3 unlöslich sind, ist die Reaction beendet. Man giesst den Kolbeninhalt in eine Schale und versetzt mit überschüssigem Alkohol, um das Essigsäureanhydrid in Essigäther überzuführen. Sehr bald scheidet sich die Acetylverbindung in gelben Blättchen ab; nach eintägigem Stehen ist die reine Verbindung fast vollständig auskrystallisirt, während ein grosser Theil der Verunreinigungen in Lösung bleibt. Nach Entfernung der Mutterlauge wird der Rückstand mehrmals mit wenig Alkohol ausgekocht und schliesslich aus Aceton umkrystallisirt.

Man löst hierbei am Besten heiss in möglichst trocke-

nem Aceton, dampft auf ein geringes Volumen ein und lässt auskrystallisiren.

Die durch Wiederholung des Verfahrens erhaltenen, ganz farblosen Krystalle wurden bei 130° getrocknet und analysirt.

0,2825 Gr. Substanz gab 0,7157 CO_2 u. 0,0986 H_2O

gef.	$C_{24}H_{16}O_7$ verl.
C 69,09 %	C 69,2 %
H 3,88	H 3,87

Es sind also 2 Acetylgruppen an Stelle von H in das Molekül eingetreten, und da die Substanz in Alkalien unlöslich ist, so enthält das Fluorescëin nur 2 OH-Gruppen.

Das Diacetylfluorescëin ist in Alkohol und Holzgeist schwer löslich und krystallisirt aus der heissen Lösung beim Erkalten fast vollständig in feinen, weissen Nadeln aus. In heissem Aceton ist es leicht löslich, unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform.

Von Alkalien, worin es unlöslich ist, wird es beim Kochen zerlegt, langsam in wässriger, rasch in alkoholischer Lösung; es zerfällt dabei in seine Generatoren, Essigsäure und Fluorescëin, welches letztere sich im überschüssigen Alkali auflöst und durch Ausfällen mit Essigsäure leicht im reinen Zustande erhalten wird.

Dieselbe Zersetzung erleidet die Verbindung durch concentr. Schwefelsäure schon in der Kälte; ebenso wirken concentr. Salz- und Salpetersäure in der Wärme.

Der Schmelzpunkt liegt bei 200° (uncorr.); beim weiteren Erhitzen tritt Verkohlung ein.

Dibenzoylfluorescëin.

Da Acetylchlorid nicht in so glatter Weise wie Essigsäureanhydrid auf Fluorescëin einwirkt, sondern die Bildung von harzartigen Producten veranlasst, so wurde zum Nachweis, ob überhaupt Säurechloride bei den Phtaleinen anders wirken, ein Versuch mit Fluores-

cëin und Benzoylchlorid gemacht. Hier verläuft allerdings auch die Reaction in zwei Phasen.

Beim Erhitzen von Fluorescëin mit dem 4fachen Gewicht von Benzoylchlorid auf 100—110° tritt bald lebhafte HCl-Entwicklung ein unter Auflösung des Fluorescëins. Die rothbraune Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten; nach dem Auskochen mit Wasser wird die Masse gelb; da dieselbe aus allen Lösungsmitteln mit gelber Farbe auskrystallisirte, während die Acetylverbindung farblos ist, so lag offenbar ein Zwischenproduct vor, welches aber noch nicht im reinen Zustande erhalten wurde. Es wurde desshalb bei einem zweiten Versuche die Temperatur bis 140° gesteigert. Nach 1stündigem Erhitzen ist die Reaction beendet. Zur Zersetzung von überschüssigem Benzoylchlorid und Entfernung von Benzoësäure wurde die dunkelbraune Masse wiederholt mit Wasser ausgekocht. Man erhält ein grauweisses, krystallinisches Pulver, das ebenso wie die Acetylverbindung gereinigt wird, zunächst durch Auskochen mit wenig Alkohol und späteres Umkrystallisiren aus Aceton. Die resultirenden, farblosen Krystalle wurden bei 130° getrocknet und analysirt.

0,2288 gr. gab 0,632 CO_2 u. 0,0764 H_2O

gef.	ber. f. $C_{20}H_{10}O_5(C_6H_5CO)_2$
C 75,33	C 75,4
H 3,71	H 3,73

Es treten hier also ebenfalls 2 Säureradicale an Stelle von H in den beiden OH-Gruppen des Fluorescëins.

Das Dibenzoylfluorescëin zeigt ein der Acetylverbindung vollkommen analoges Verhalten. In Alkohol, Holzgeist, Aether ist es schwer löslich, leicht in heissem Aceton. Von Alkalien wird es beim Kochen namentlich in alkoholischer Lösung zersetzt; ebenso von concentr. Schwefelsäure. Der Schmelzpunkt liegt bei 215° (uncorr.); beim weitern Erhitzen verkohlt es.

Ebenso wie durch Säureradicale, können die H-Atome in den Hydroxylen des Fluorescëins durch Alkoholradicale ersetzt werden. Durch Erhitzen von 1 Mol. Fluorescëin mit 2 Mol. Kali (mehr Kali ist nachtheilig) etwas Alkohol und der entsprechenden Menge Methyl-, Aethyl- und Amyljodid im zugeschmolzenen Rohre auf 100—110° wurden die betreffenden Verbindungen erhalten. Dieselben sind indess sehr unbeständig; von Alkalien und Säuren werden sie schon in der Kälte zersetzt; in Alkohol, Aceton und Holzgeist sind sie sehr leicht löslich und krystallisiren schwierig.

Die Methylverbindung erhält man beim langsamen Verdunsten der alkoholischen Lösung in gelben, verfilzten Nadeln.

Es wurde bis jetzt keiner der Körper im reinen Zustande erhalten.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Fluorescëin.

Concentr. Schwefelsäure löst das Fluorescëin schon langsam in der Kälte, rascher beim gelinden Erwärmen mit dunkelrother Farbe. Durch Zusatz von Wasser werden gelbe Flocken ausgeschieden von anscheinend unverändertem Fluorescëin; dieselben sind jedoch theilweise eine Verbindung von Fluorescëin mit Schwefelsäure. Letztere wurde, wie oben erwähnt, im krystallisirten Zustande erhalten aus dem mit Schwefelsäure bei 100° dargestellten Fluorescëin. Löst man das mit kaltem Wasser gewaschene Rohproduct in Holzgeist und lässt bei möglichst niedriger Temperatur verdunsten, so erhält man sehr schön prismatisch ausgebildete Krystalle von der Farbe des chromsauren Kalis. Dieselben sind aber ziemlich unbeständig; an trockener Luft halten sie sich unverändert, an feuchter werden sie rasch unter Wasseraufnahme trübe. Ebenso werden sie beim weiteren Umkrystallisiren aus Holzgeist leicht zersetzt; man erhält immer nur den kleineren Theil wieder im krystallisirten Zustande,

und bei einigermassen raschem Verdunsten hinterbleibt stets eine dunkelbraune, schmierige Masse.

Die 2mal umkrystallisirte Substanz wurde bei 130° getrocknet und analysirt.

0,3847 gr. gab 0,2209 $BaSO_4$

gef.	ber. f. $C_{20}H_{12}O_5 + SO_3$
S 7,88 %	S 7,77 %

Diese Zusammensetzung würde zunächst einer Monosulfosäure des Fluorescëins entsprechen; indess spricht das ganze Verhalten des Körpers gegen diese Annahme. Derselbe zerfällt schon theilweise mit kaltem Wasser, rascher beim Erhitzen in Fluorescëin und Schwefelsäure; durch Alkalien wird er augenblicklich zersetzt.

Für keine Monosulfosäure der aromatischen Reihe ist bis jetzt eine solche Unbeständigkeit constatirt.

Weitere Möglichkeiten in Betreff der Constitution dieses Körpers liegen noch zwei vor. Entweder bildet die Schwefelsäure mit einer OH-Gruppe des Fluorescëins unter Austritt von Wasser einen Schwefelsäureäther, oder es lagert sich Schwefelsäureanhydrid an die CO-Gruppen des Phtalsäurerestes an. Letzterer Fall würde eine Analogie finden in der von H. J. Grabowski [1]) beobachteten Verbindung, die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Chloral entsteht. Zwei Chloral vereinigen sich mit 1 H_2SO_4 unter Austritt von 1 H_2O zu einem krystallisirenden Körper, der ebenso unbeständig ist, wie obige Verbindung. Beim Fluorescëin würde durch Anlagerung von SO_3 an die beiden CO-Gruppen ein ganz analoger Körper entstehen.

Für die Annahme der ersteren Formel hingegen spricht das Verhalten der Verbindung gegen Essigsäureanhydrid; mit demselben auf 140° erhitzt liefert sie unter Elimination der Schwefelsäure dieselbe Acetylverbindung, wie das Fluorescëin selbst, die an ihren

1) Ber. d. d. chem. Ges. VI, 225. 1070.

sämmtlichen Eigenschaften, Schmelzpunkt (gef. 200°) etc. als solche erkannt wurde. Merkwürdiger Weise erhält man bei einer nur 10° höheren Temperatur keine Spur der Acetylverbindung; es scheint alsdann die umgekehrte Reaction stattzufinden, so dass die Essigsäure durch die in Freiheit gesetzte Schwefelsäure wieder abgespalten wird.

Leider habe ich bisher zu wenig Material für eine speciellere Untersuchung dieses eigenthümlichen Körpers in Betreff seiner Constitution gehabt, da derselbe im krystallisirten Zustande nur bei starkem Froste erhalten werden konnte. Jedenfalls aber steht er in naher Beziehung zu der unten beschriebenen Verbindung von Phtalëin-Orcin mit Salzsäure.

Gegen Wärme ist die Verbindung ziemlich beständig; bei 130° lässt sie sich unverändert trocknen; zwischen 140—150° schmilzt sie, scheinbar ohne Zersetzung.

Beim Erhitzen mit einem Ueberschusse von concentr. Schwefelsäure wird das Fluorescëin, abgesehen von der Bildung obiger Substanz, erst bei sehr hoher Temperatur verändert. Selbst beim Aufkochen der Schwefelsäure wird es bei kurzer Dauer der Einwirkung kaum angegriffen. Erhält man aber längere Zeit im Sieden, so fällt nach Zusatz von Wasser ein Zersetzungsproduct in dunkelrothen Flocken aus, die beim Trocknen eine fast schwarze Farbe annehmen. Dieser Körper löst sich in verdünnten Alkalien, mit schön grünblauer Farbe; in Wasser ist er ziemlich leicht löslich mit rother Farbe, die beim Verdünnen prachtvoll rothviolett wird. In alkalischer Lösung wird er von Zinkstaub ausserordentlich leicht schon in der Kälte reducirt, wobei die Lösung roth wird. Säuren fällen daraus gelbe Flocken, die aber ebenso unbeständig sind wie das Reductionsproduct des Fluorescëins. Beim Erhitzen verkohlt er ohne sichtbare Veränderung. Mit Baryt giebt er weder in wässriger, noch in alkalischer Lösung einen Lack.

Einwirkung von PCl_5 auf Fluorescëin.

Die Ersetzung einer an C gebundenen OH-Gruppe durch Chlor, die sich bei den Alkoholen der Fettreihe meist leicht durch Einwirkung von PCl_3 oder PCl_5 bewerkstelligen lässt, hat bei den Phenolen grössere Schwierigkeiten, veranlasst durch die Bildung von Phosphorsäureäther. Das Phenol selbst liefert mit PCl_5 neben wenig Chlorbenzol grösstentheils Phosphorsäurephenol. Für die Bihydroxyl-Derivate des Benzols ist dieselbe Reaction noch wenig studirt, verläuft aber nach eigenen Versuchen beim Resorcin in derselben Weise unter Entstehung einer Phosphorsäureverbindung. Der Eintritt sog. electro-negativer Atomgruppen ändert jedoch das Verhalten der OH-Gruppen in dieser Richtung wesentlich; die Pikrinsäure z. B. wird mit Leichtigkeit durch PCl_5 ohne Nebenproducte in das Pikrylchlorid übergeführt.

Es war zu erwarten, dass beim Fluorescëin durch den Eintritt der CO-Gruppen in das Resorcin, so wie durch die Anhydridbildung zweier Hydroxyle, die Ersetzung der beiden anderen durch Chlor ebenfalls erleichtert werden würde, was sich denn auch durch den Versuch vollständig bestätigte.

1 Mol. Fluorescëin mit 2 Mol. PCl_5 sorgfältig gemengt wirken beim Erhitzen schon bei 70° energisch auf einander ein unter Aufschäumen der Masse und Entwicklung von Salzsäure. Um die Reaction zu Ende zu führen, ist es vortheilhaft 1—2 St. auf 100° zu erhitzen, so lange noch HCl entweicht. Die resultirende, dunkelrothe Masse wird mit Wasser mehrmals ausgekocht, um alle Phosphorverbindungen zu entfernen. Eine geringe Menge unzersetztes Fluorescëin beseitigt man leicht durch Digestion mit verdünnter Natronlauge und Filtriren. Das so erhaltene, grauweisse Product besteht zum grössten Theil aus der gesuchten Verbindung. Zur Reinigung

kocht man zunächst wiederholt mit Alkohol aus, der die Nebenproducte leicht mit dunkelrother Farbe löst, und krystallisirt zuletzt aus Toluol um. Man löst dabei zweckmässig heiss in Toluol und versetzt mit dem 1—2fachen Vol. Alkohol; letzterer befördert die Ausscheidung der Substanz wesentlich, und hält zugleich die Verunreinigungen leichter in Lösung. Durch Wiederholung der Operation erhält man bald eine ganz farblose Krystallisation. Die Analyse der bei 130° getrockneten Substanz führte zu der Formel $C_{20}H_{10}O_3Cl_2$.

0,51 Gr. gab 0,3983 AgCl
0,3214 gab 0,7659 CO_2 und 0,0839 H_2O

gef.	ber.
Cl 19,32 %	Cl 19,24 %
C 64,99	C 65,04
H 2,9	H 2,71

Es sind demnach die beiden OH-Gruppen im Fluorescëin durch Cl ersetzt und kommt der Substanz die Structurformel

$$C_6H_4\begin{matrix}-CO\\-CO-\end{matrix}\begin{matrix}C_6H_3Cl\\>O\\C_6H_3Cl\end{matrix}$$

zu, wonach sie als Dichlorphtalëin-Phenol-Anhydrid zu bezeichnen wäre.

In Uebereinstimmung mit dieser Auffassung steht das ganze Verhalten des Körpers. Seine Unlöslichkeit in Alkalien beweist das Nichtvorhandensein von Hydroxylen. Seine unten erwähnte Umwandlung in Fluorescëin zeigt, dass eine tiefer gehende Zersetzung nicht stattgefunden hat.

Die Substanz ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Aceton, Essigsäure schwer löslich, und krystallisirt daraus in mikroskopischen Prismen. Leicht löst sie sich in heissem Benzol, Toluol, Chloroform und krystallisirt daraus beim Erkalten in kleinen Prismen, die meist zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind.

Sie schmilzt bei 252° (uncorr.) und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; beim weiteren Erhitzen zersetzt sie sich unter Verkohlung.

Um das Verhalten der beiden Cl-Atome in der Verbindung näher zu characterisiren, wurden verschiedene Versuche gemacht, dieselben wieder durch Hydroxyle zu ersetzen; sie ergaben, dass hier, wie überhaupt im Benzolkerne, die Bindung des Chlor's eine sehr feste ist, aber doch dem Verhalten des Chlor's im Chlorbenzol und Chlorphenol gegenüber bedeutend gelockert erscheint, jedenfalls auch durch das Vorhandensein des Phtalsäurerestes.

Von wässriger oder alkoholischer Kalilauge wird der Körper allerdings nicht angegriffen; ebensowenig führte Schmelzen mit Kali zum Ziel; die Einwirkung tritt hier erst ein bei einer Temperatur, wo die Zersetzung gleich eine tiefer gehende ist und wahrscheinlich in Abspaltung von Phtalsäure besteht; in der grünlichen Schmelze war keine Spur von Fluorescëin nachzuweisen. Dagegen wirkt Kalkmilch unter Druck in der gewünschten Weise. Mit überschüssigem Kalk und wenig Wasser im zugeschmolzenen Rohre mehrere Stunden auf 230° erhitzt, war die ganze Masse glatt in Fluorescëin verwandelt; unter 200° findet keine Einwirkung Statt. Auch blosses Schmelzen mit Kalk- oder Barythydrat genügt, um die Reaction wenigstens theilweise auszuführen; nur lässt sich in diesem Falle die Temperatur schlecht reguliren.

Concentr. Schwefelsäure löst das Dichlorphtalëin-Phenol-Anhydrid schon in der Kälte langsam mit gelbrother Farbe, rascher beim Erwärmen, ohne es zu verändern; erst bei Siedehitze tritt eine tiefer gehende Zersetzung ein; durch Wasser werden jetzt dunkelrothe Flocken gefällt, die sich in Aether leicht mit weinrother Farbe lösen.

Von concentr. Salpetersäure wird es in der Kälte

nicht angegriffen; in der Wärme löst es sich langsam mit gelber Farbe; beim Erkalten scheiden sich gelbe Krystalle ab, die durch den Schmelzpunkt als eine andere Substanz erkannt wurden. Da die Ersetzung der beiden OH Gruppen im Fluorescëin durch Chlor sich verhältnissmässig leicht bewerkstelligen lässt, so lag die Vermuthung nahe, dass bei weiterer Einwirkung von PCl_5 sich das aus 2 Hydroxylen der Resorcinreste herstammende, nur an Kohlenstoff gebundene O-Atom auch durch Cl vertreten lassen werde. Man würde auf diese Weise zum Phtalëin-Bichlorbenzol gelangen, das durch Reduction zu der Verbindung

$$C_6H_4\begin{matrix}CO - C_6H_5\\ CO - C_6H_5\end{matrix},$$

der Muttersubstanz aller Phtalëine, führen müsste. Die Versuche in dieser Richtung blieben jedoch ohne Resultat. Durch Erhitzen von Fluorescëin mit einem Ueberschuss von PCl_5 auf 145° wurde ein Product erhalten, welches zum grössten Theil aus Dichlorphtalëin-Phenol-Anhydrid bestand, gemengt mit einem chlorreicheren Körper; die Analyse ergab 23,5 % Cl, während die Formel $C_{20}H_{10}O_2Cl_4$ 33,2 % verlangt. Letzterer konnte nicht isolirt werden, auch schien er nur ein durch die Dissociation des PCl_5 gebildetes Substitutionsproduct zu sein. Ebensowenig führte die Anwendung von höherer Temperatur zum Ziel. Dichlorphtalëin-Phenol-Anhydrid mit überschüssigem PCl_5 unter Zusatz von PCl_3 zur Vermeidung der Dissociation mehrere Stunden auf 180° erhitzt, lieferte ein Product, welches nur 21,7 % Cl enthielt.

Nicht besser gelang es beim Fluorescëin selbst durch Einwirkung von HJ das doppelt gebundene O-Atom von einem C abzuspalten und in die Hydroxylgruppe überzuführen.

Es scheint darnach die Bindung des betreffenden O eine so feste nnd für den Mechanismus des Moleküls so wesentliche zu sein, das ihre Sprengung immer mit

einer gänzlichen Spaltung des Letzteren, wie es z. B. beim Schmelzen mit Kali der Fall, verbunden ist.

Andererseits spricht aber auch gerade die Beständigkeit des Fluorescëins und seiner Derivate in dieser Richtung sehr für die oben angenommene Bindung jenes O-Atoms und für die oben aufgestellte Structurformel des Fluorescëins, die dasselbe nach der einen Seite des Moleküls hin als ein Phenolanhydrid darstellt. Es tritt damit das Fluorescëin in dieser Hinsicht in vollständige Analogie mit dem bisher einzig dastehenden Anhydrid eines Phenols, dem von H. C. Graebe dargestellten Diphenyläther, einer bekanntlich durch ihre Beständigkeit gegen Reductions- und Oxidationsmittel so ausgezeichneten Substanz.

Reduction des Dichlorphtalëin-Phenol-Anhydrids.

In der Absicht, in dem Dichlorphtalëin-Phenol-Anhydrid das Chlor durch Wasserstoff zu ersetzen, wurde dasselbe mit Na-Amalgam in verdünnter, alkoholischer Lösung behandelt. Die Einwirkung findet wegen der Unlöslichkeit der Substanz nur sehr langsam Statt. Nach längerem Stehen enthielt die Flüssigkeit in geringer Menge einen in Alkalien löslichen Körper, der indess noch Cl-haltig war und wahrscheinlich identisch ist mit der unten beschriebenen, durch Einwirkung von HJ entstehenden Substanz. Ebensowenig gelang es durch rauchende HJ das Chlor zu entfernen, selbst nicht bei 180—200°, während bei noch höheren Temperaturen eine Verharzung der Masse eintrat. Dagegen wirkt HJ in anderem Sinne reducirend; es entsteht durch Aufnahme von 2 Wasserstoff ein in Alkalien löslicher Körper. Zur Darstellung desselben erhitzt man Dichlorphtalëin Phenol-Anhydrid mit einem Ueberschusse von rauchender HJ 5—6 Stunden lang auf 150°. Der Röhreninhalt wird mit Wasser mehrmals ausgekocht bis zur

Entfernung aller HJ und die erhaltene, grauweisse Masse durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz führt zu der Formel $C_{20}H_{12}O_3Cl_2$.

0,3626 gr. Subst. gab 0,8577 CO_2 und 0,1111 H_2O

gef.	ber.
C 64,71	C 64,69
H 3,4	H 3,23

Der Körper ist in verdünnten, wässrigen Alkalien leicht löslich, unlöslich in concentrirten. Diese Löslichkeit beweist das Vorhandensein von OH-Gruppen; die Anzahl derselben konnte bis jetzt noch nicht constatirt werden. Für ihre Entstehung liegen zwei Möglichkeiten vor: einmal kann das doppelt gebundene O-Atom der beiden Resorcinreste von einem derselben abgespalten und zu der OH-Gruppe reducirt werden; diese Annahme hat jedoch nach der oben angeführten Beständigkeit des Fluoresceïns gegen HJ sehr wenig Wahrscheinlichkeit; andererseits kann die Reduction an den CO-Gruppen stattfinden, etwa in folgender Weise:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO-C_6H_3Cl\\ \\ CO-C_6H_3Cl\end{matrix}>O + H_2 = C_6H_4\begin{matrix}-C.OH-C_6H_3Cl\\ \\ -C.OH-C_6H_3Cl\end{matrix}>O$$

Letztere Ansicht findet ihre Stütze in der Constitution des unten beschriebenen Phtalin-Orcins, für welches die Reduction beider CO-Gruppen nachgewiesen wurde. Es würde darnach die Substanz ein Abkömmling des nur in alkalischer Lösung bekannten Fluorescins sein und könnte als Dichlorphtalin-Phenol-Anhydrid bezeichnet werden.

Sie löst sich in Alkohol, Aceton, heisser Essigsäure leicht und krystallisirt daraus in kleinen, rhomboederähnlichen Blättchen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 229—230°; beim weiteren Erhitzen tritt Verkohlung ein. Zur Feststellung der Anzahl von OH-Gruppen wurde die Substanz mit Essigsäureanhydrid in der Siedehitze behandelt, welches

indessen nicht einzuwirken oder doch nur eine sehr unbeständige Verbindung zu bilden scheint; mit Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt erwies sich die Substanz durch den Schmelzpunkt als unverändert. Dagegen erhält man durch Erhitzen mit PCl_5 auf 120° einen in Alkalien unlöslichen Körper, der aber noch nicht näher untersucht wurde.

Tetranitrofluorescëin.

Rauchende Salpetersäure im Ueberschuss auf Fluorescëin gegossen wirkt schon in der Kälte unter heftiger Reaction und Erwärmung der Masse ein. Das Fluorescëin löst sich vollständig. Sobald die Einwirkung nachliess, wurde die Reaction durch gelindes Erwärmen unterstützt und zuletzt der grösste Theil der Salpetersäure abgedampft. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich eine aus schwach gelben Nadeln bestehende Krystallmasse ab; auf Zusatz von Wasser fällt auch der Rest des gebildeten Productes in weissen Flocken aus. Der abfiltrirte Niederschlag wurde bis zur Entfernung aller Salpetersäure mit kaltem Wasser ausgewaschen und weiter untersucht.

Eine Portion getrocknet und vorsichtig erhitzt, gab ein Sublimat von Phtalsäureanhydrid, das leicht an seiner characteristischen Krystallform, am Geruch und Schmelzpunkt (gef. 128°) erkannt wurde; der Rest verpuffte beim weiteren Erhitzen heftig; es lag offenbar ein Nitrokörper vor. Zur Entfernung des Phtalsäureanhydrids wurde die Masse zunächst mit Wasser ausgekocht und zur weiteren Reinigung aus Eisessig umkrystallisirt. Die Analyse der bei 140° getrockneten Substanz führt zu der Formel $C_{20}H_8O_5(NO_2)_4$

0,2848 gr. gab 0,4916 CO_2 und 0,0498 H_2O
0,4863 „ „ 45 C. C. feuchtes Stickstoffgas bei 15,°5 und 755 M. M. Barometerstand.

Gef.	Ber.
C 47,07 %	C 46,87
H 1,93	H 1,56
N 10,76	N 10,95
	O 40,62

Das Tetranitrofluorescëin ist in heissem Eisessig ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in schwach gelben, kurz prismatischen Krystallen; in Alkohol und Aceton schwer löslich mit gelbrother Farbe, die durch eine Spur Salpetersäure sofort rothviolett wird; in kaltem Wasser unlöslich, leichter in heissem mit rother Farbe; diese Lösung färbt Wolle intensiv und ächt rothgelb, die rothe Farbe der wässrigen Lösung geht durch eine Spur Salpetersäure in rothviolett über und verschwindet durch mehr Salpetersäure vollständig. In Alkalien löst es sich sehr leicht mit gelbrother Farbe, ohne jede Fluorescenz.

Durch Zinn- und Salzsäure wird es rasch reducirt; man erhält einen in Alkalien mit prachtvoll blauvioletter Farbe löslichen Körper; derselbe bildet sich auch durch Erwärmen der alkalischen Lösung mit Zinkstaub; nur geht hierbei die Einwirkung bald weiter unter Entfärbung der Flüssigkeit.

Der Schmelzpunkt lässt sich nicht bestimmen; bis 200° bleibt die Substanz unverändert, weiterhin färbt sie sich roth, schmilzt unter Zersetzung und verpufft schliesslich sehr heftig.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf Fluorescëin besteht demnach jedenfalls zunächst nur in Bildung dieses Substitutionsproducts, das bei längerer Dauer der Reaction in Phtalsäure und wahrscheinlich Styphninsäure gespalten wird. In Folge dessen ist denn auch die Ausbeute an Tetranitrofluorescëin bei Anwendung von zu viel Salpetersäure und zu langem Erhitzen bedeutend geringer. Diese Abspaltung von Phtalsäure aus dem Fluorescëin steht

zunächst in voller Analogie mit der von H. Prof. Baeyer [1]) beobachteten Zersetzung des Gallëin's durch Salpetersäure in Phtalsäure und Oxalsäure. Andererseits ist sie aber auch ein Beweis für die Beständigkeit des Phtalsäurerestes gegen substituirende Agentien und ein genügender Anhaltspunkt für die Stellung der Nitrogruppen in dieser Verbindung.

Hätte die Nitrirung theilweise im Phtalsäurereste stattgefunden, so müsste durch Abspaltung des letzteren eine Nitrophtalsäure entstehen, die aber nicht nachzuweisen war. Es ist dadurch die ohnehin schon wahrscheinliche Annahme gerechtfertigt, dass die Nitrogruppen sich in den Resorcinresten befinden, und zwar aus Gründen der Symmetrie auf beide gleich vertheilt.

Zersetzung des Fluorescëins durch Kali.

Die Constitution des Fluorescëins ist nach allen bis jetzt bekannten Thatsachen ausgedrückt durch die Formel:

$$C_6H_4 \begin{matrix} -CO-C_6H_3 \cdot (OH) \\ -CO-C_6H_3 \cdot (OH) \end{matrix} > O$$

In diesem Schema ist nach der Bildungsweise sowohl die Stellung der beiden OH-Gruppen zu dem doppelt gebunden O-Atom — sie bleibt dieselbe wie im Resorcin, — als auch die Stellung der beiden CO zu einander bekannt; unbekannt aber bleibt die Stellung der CO-Gruppen zu den Hydroxylen und ist auch bis jetzt von keinem Phtalëin nachgewiesen. Diese Frage ist mit Sicherheit kaum anders als auf analytischem Wege zu lösen. Es lag die Möglichkeit vor, durch Schmelzen mit Kali Zersetzungsproducte zu erhalten, die in dieser Hinsicht Aufschluss geben konnten.

Wenn nämlich die Spaltung des Fluorescëins durch Kali nicht unter Rückbildung seiner Generatoren, sondern

1) Ber. d. d. chem. Ges. IV, 663.

in der Weise erfolgte, dass ein CO an dem Phtalsäurereste, das andere an einem Resorcin stehen blieb, wie beistehendes Schema ausdrückt,

$$C_6H_4\begin{cases}CO-C_6H_3\cdot(OH)\\ CO-C_6H_3\cdot(OH)\end{cases}>O$$

so musste neben Benzoësäure und Resorcin eine Dioxybenzoësäure entstehen.

Der Versuch hat allerdings zu keinem entscheidenden Resultate geführt.

Fluorescëin wurde mit dem vierfachen Gewicht Aetzkali geschmolzen. Es löst sich langsam mit dunkelrother Farbe, die beim stärkeren Erhitzen durch Violett in Blau und Grün übergeht; in diesem Stadium ist das Fluorescëin noch nicht angegriffen. Bei wenig höherer Temperatur wird die Farbe plötzlich hellroth und die Masse fast fest; sie löst sich jetzt in Wasser ohne Fluorescenz und die Reaction ist beendet. Die Schmelze wurde mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether extrahirt und dieser abdestillirt. Der Rückstand wurde zur Isolirung des gebildeten Resorcins in wenig Wasser gelöst, mit Baryt neutralisirt, überschüssiger Baryt mit Kohlensäure gefällt und wieder mit Aether extrahirt. Der verdampfte ätherische Auszug gab bei der Destillation neben geringen Mengen nicht flüchtiger, schmieriger Producte zum grössten Theil Resorcin, das durch den Schmelzpunkt (gef. 100°) und die Ueberführung mittelst Phtalsäureanhydrids in Fluorescëin leicht nachzuweisen war. Der wässrige Rückstand, der alle Säuren als Barytsalze enthalten musste, wurde wieder mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Der abgedampfte Auszug erstarrte zu einer schmutzigen Krystallmasse. Aus heissem Wasser krystallisirte der grösste Theil beim Erkalten aus; durch Sublimation wurde die Verbindung rein erhalten und durch den characteristischen Geruch und Schmelzpunkt (gef. 120°)

als Benzoësäure erkannt. Aus den Mutterlaugen war weiter Nichts zu isoliren.

Es sind demnach die Zersetzungsproducte des Fluoresceïns durch Kali im Wesentlichen Resorcin und Benzoësäure und es verläuft die Reaction entweder einfach unter Rückbildung von Resorcin und Phtalsäure, die ihrerseits weiter in Benzoësäure und Kohlensäure zerfällt, oder es entsteht wirklich eine Dioxybenzoësäure, die aber bei der hohen Temperatur von dem Kali gleich weiter in CO_2 und Resorcin gespalten wird.

Die Versuche in dieser Richtung dürfen jedoch keineswegs als beendet angesehen werden; vielleicht gelingt es bei den Derivaten des Fluoresceïns, etwa dem Dichlorphtaleïn-Phenol-Anhydrid oder dessen Reductionsproduct entscheidendere Resultate zu erzielen, und damit eine vollständige Aufklärung über die Constitution dieser in so mancher Beziehung interessanten Körpergruppe zu geben.

Phtaleïn-Orcin.

Orcin verbindet sich mit Phtalsäureanhydrid unter denselben Bedingungen und in derselben Weise, wie die übrigen Phenole, zu einem Phtaleïn, das mit dem Phtaleïn des Phenols und des Hydrochinons die grösste Aehnlichkeit zeigt. In geringer Menge bildet dasselbe sich schon beim blossen Erhitzen von Orcin und Phtalsäureanhydrid auf 210—220°; indess ist diese Temperatur wenig mehr geeignet, ein reines Product zu erhalten. Leichter erfolgt die Reaction unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel, Zinkchlorid, Phosphorsäureanhydrid oder besser noch concentr. Schwefelsäure. Nach vielen Versuchen wird die beste Ausbeute erhalten durch Erhitzen von 3 Th. (1 Mol.) frisch geschmolzenem Phtalsäureanhydrid, 5 Th. (2 Mol.) destillirtem Orcin und 5 Th. concentr. Schwefelsäure auf 135°. Bei dieser Temperatur und der angegebenen Menge Schwefelsäure

verläuft die Reaction rasch und ohne Entwicklung von schwefliger Säure, die eigenthümlicher Weise bei niederigeren Temperaturen, bei 120° und selbst auf dem Wasserbade immer in beträchtlicher Menge auftritt und die Bildung von Nebenproducten anzeigt. Nach zweistündigem Erhitzen ist der grösste Theil des Orcins in das Phtaleïn übergeführt; man unterbricht zweckmässig die Operation, da die Schwefelsäure weiterhin secundäre Reactionen veranlasst. Die rothbraune Schmelze wird mit kaltem Wasser übergossen nach einiger Zeit körnig krystallinisch. Unzersetztes Orcin und den grössten Theil der Schwefelsäure entfernt man zunächst durch Waschen mit kaltem Wasser, löst dann den Rückstand in verdünnter Kalilauge, kocht einige Zeit und fällt durch Ansäuren mit Essigsäure das Phtaleïn aus; nur auf diese Weise gelingt es, rasch und vollständig die Schwefelsäure zu entfernen, welche mit dem Phtaleïn-Orcin eine ähnliche Verbindung eingeht, wie mit dem Fluorescëin und in Folge dessen demselben hartnäckig anhaftet. Der abfiltrtrte Niederschlag wird beim weiteren Auskochen mit Wasser körnig krystallinisch und fast farblos; er besteht zum grössten Theil aus der reinen Verbindung und beträgt etwa 80 % der theoretischen Ausbeute. Zur vollständigen Reinigung krystallisirt man aus Aceton um; man löst heiss in möglichst trocknem Aceton, concentrirt die Lösung durch Eindampfen und lässt längere Zeit stehen. In den rothbraunen Mutterlaugen bleiben die Verunreinigungen leicht zurück, während die reine Verbindung sich langsam meist in eigenthümlich garbenförmig zusammengehäuften Nadeln ausscheidet.

Auch durch Umkrystallisiren aus Eisessig lässt sich der Körper bei einiger Vorsicht reinigen und wird schliesslich in ganz farblosen, kleinen Prismen oder rhomboederähnlichen Krystallen erhalten.

Zur Analyse wurden die letzteren verwandt; dieselben mussten aber, um alle Essigsäure zu entfernen,

bei 180° getrocknet werden und gaben dann Zahlen, die zu der Formel $C_{22}H_{16}O_5$ führen.

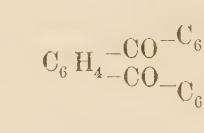
0,2088 gr. gab 0,562 CO_2 und 0,0885 H_2O

gef.	ber.
C 73,4 %	C 73,33 %
H 4,7	H 4,44.

Es entsteht also das Phtalëin-Orcin nach demselben Schema, wie Fluorescëin:

$$C_8H_4O_3 + 2\,C_7H_8O_2 = C_{22}H_{16}O_5 + 2\,H_2O$$

und besitzt die Structurformel:



In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Aceton und heisser Essigsäure; durch Wasser wird es daraus in weissen Flocken gefällt, die, sobald es ganz rein ist, beim Kochen nicht mehr zusammenballen, sondern körnig krystallinisch werden; in Aether, Benzol, Toluol unlöslich.

Verdünnte Alkalien und Ammoniak lösen es sehr leicht mit intensiv dunkelrother Farbe. Die Lösungen der reinen Substanz zeigen keine, die des Rohproducts eine nur schwache, dunkelgrüne Fluorescenz.

Der Schmelzpunkt lässt sich nicht bestimmen; von 230° an bräunt sich die Substanz und wird bei höherer Temperatur ganz zersetzt, wobei der grösste Theil als glänzende Kohle zurückbleibt. Mit Mineralsäuren geht das Phtalëin-Orcin eigenthümliche Verbindungen ein, die sämmtlich intensiv roth gefärbt sind; die Verbindung mit Salzsäure ist unten beschrieben; diese Körper sind in Wasser weit löslicher als das reine Phtalëin, wesshalb die Löslichkeit des letzteren in Wasser durch Zusatz von Säuren bedeutend erhöht wird.

Concentr. Schwefelsäure löst das Phtaleïn-Orcin langsam in der Kälte mit rother Farbe, die beim Erwärmen dunkel wird. Ueber 200° tritt lebhafte Entwicklung von schwefliger Säure ein; erhitzt man bis zum Sieden, so fällt auf Zusatz von Wasser ein Zersetzungsproduct in dunkelrothen Flocken aus. Nach dem Abfiltriren und Trocknen hat der Körper eine ganz schwarze Farbe. Die Substanz gehört jedenfalls der Klasse von Farbstoffen an, die ihren bis jetzt allein untersuchten Vertreter in dem von Herrn Prof. Baeyer in derselben Weise aus dem Gallëin dargestellten Coerulëin [1]) findet. Sie löst sich ebenso wie jenes in Ammoniak mit dunkelrother Farbe, wird aus dieser Lösung durch Baryt vollständig als schwarzer Lack gefällt und ist nicht flüchtig. In Alkohol, Aceton, Wasser ist sie schwer löslich und färbt, obschon sie mit Metallen unlösliche Verbindungen giebt, gebeizte Zeuge nur sehr schwach.

Essigsäureanhydrid wirkt auf Phtaleïn-Orcin in derselben Weise, wie auf Fluorescëin unter Bildung von

Diacetylphtaleïn-Orcin.

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man Phtaleïn-Orcin mit dem 3—4 Gew. von Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler auf 140°. Die Reaction ist in 1—2 Stunden beendet; zur Entfernung von überschüssigem Essigsäureanhydrid versetzt man mit Alkohol und dampft nach einiger Zeit den gebildeten Essigäther ab. Das erhaltene Product wurde zur weiteren Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt, die sich in seide-glänzenden, schwach bläulich schillernden Nadeln ausscheidende Substanz bei 80° getrocknet und analysirt.

0,1637 gr. gab 0,4209 CO_2 und 0,0741 H_2O

gef.	ber. f. $C_{26}H_{20}O_7$
C 70,12 %	C 70,27 %
H 5	H 4,53.

1) Ber. d. d. chem. Ges. IV, 556. 663.

Es sind demnach 2 Acetylgruppen an Stelle von Wasserstoff in das Molekül eingetreten, und da die Substanz in Alkalien unlöslich ist, so ist damit auch für das Phtalëin-Orcin die Existenz von nur zwei Hydroxylen nachgewiesen.

Der Körper zeigt vollkommene Analogie mit dem Diacetylfluorescëin; ist in Alkalien unlöslich, wird aber durch Kochen schon in wässriger, rascher in alkoholischer Lösung in seine Generatoren zerlegt; ebenso wirken concentr. Säuren, namentlich Schwefelsäure.

In Alkohol, Holzgeist ist er schwer löslich, leichter in Aceton, unlöslich in Wasser, Aether, Benzol; schmilzt bei 219—220° (uncorr.) und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Verkohlung.

Monacetylphtalëin-Orcin.

Eigenthümlich ist das Verhalten des Phtalëin-Orcin's zu Eisessig; man kann dasselbe bei einiger Vorsicht daraus umkrystallisiren, und erhält es dabei in ganz farblosen, kurzen Prismen; wird es aber längere Zeit damit erhitzt, so färben sich die farblosen Krystalle plötzlich gelbroth und können auch durch fortgesetztes Umkrystallisiren nicht wieder farblos erhalten werden; die dabei entstehende Verbindung löst sich in Alkalien mit derselben Farbe, wie das reine Phtalëin-Orcin, wird aber durch verdünnte Essigsäure wieder unverändert abgeschieden. Ehe der Grund dieser Erscheinung klar war, wurde die Reinigung des Phtalëin-Orcin's dadurch ausserordentlich erschwert, indem einmal aus Essigsäure die reine, durch die Analyse controllirte Substanz, das andere Mal immer nur eine rothe, als Gemenge characterisirte Krystallmasse erhalten wurde. Bei weiterer Untersuchung zeigte sich, dass jene Umwandlung durch die Essigsäure selbst veranlasst wird. Durch Erhitzen des Phtalëins mit Essigsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 150° wurde die Verbindung in gelbrothen Krystallen

und ziemlich rein erhalten. Die Analyse der bei 170° getrockneten Substanz führt zu der Formel $C_{22}H_{15}O_5(C_2H_3O)$

Gef.	Ber.
C 72,13 %	C 71,64 %
H 4,46	H 4,47

Der zu hohe Kohlenstoffgehalt erklärt sich durch eine noch geringe Beimengung von unverändertem Phtaleïn.

Es wäre demnach die Substanz ein Monacetylphtaleïn-Orcin; mit dieser Annahme stimmen ihre Eigenschaften vollkommen überein; in Alkalien ist sie löslich, da sie noch eine OH-Gruppe enthält; durch Säuren wird sie in der Kälte unverändert abgeschieden; erhitzt man sie aber längere Zeit mit Alkalien, so fallen auf Zusatz von Essigsäure farblose Flocken von regenerirtem Phtaleïn aus.

Beim gelinden Erwärmen mit conc. Schwefelsäure nimmt man den Geruch von Essigsäure wahr.

In ihren Löslichkeits-Verhältnissen und sonstigem Verhalten steht die Verbindung dem Phtaleïn sehr nahe; nur in Eisessig ist sie wesentlich schwerer löslich.

Die Bildung dieses Körpers lässt die Reinigung des Phtaleïn-Orcins durch Umkrystallisiren aus Essigsäure als unvortheilhaft erscheinen, da die weisse Farbe desselben das einzige Kriterium für seine Reinheit ist.

Verbindung des Phtaleïn-Orcins mit Salzsäure.

Wie es scheint, verbinden sich alle Phtaleïne mit concentr. Säuren zu eigenthümlichen, meist sehr unbeständigen Körpern, die jedoch bisher noch kaum untersucht sind. Für das Phtaleïn-Orcin sind diese Verbindungen sehr characteristisch, da sie sämmtlich eine intensiv dunkelrothe Farbe besitzen. Es lässt sich von ihnen die Salzsäure-Verbindung am leichtesten im reinen Zustande erhalten und wurde weiter untersucht. Schon in der Kälte färbt sich das weisse Phtaleïn mit Salz-

säure roth; zur vollständigen Umwandlung erhitzt man aber zweckmässig die feingepulverte Substanz längere Zeit mit concentr. HCl, oder setzt noch besser zu einer alkoholischen Lösung derselben überschüssige Salzsäure, wodurch sich dieselbe dunkelroth färbt. Beim Abdampfen des Alkohols fällt die Verbindung in dunkelrothen Flocken aus. Dieselben wurden abfiltrirt, mit concentr. HCl ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Sobald die Substanz innerhalb einiger Stunden nicht an Gewicht verlor, wurde sie analysirt.

0,3615 gr. gab 0,1318 AgCl

gef.	ber. f. $C_{22}H_{16}O_5 + HCl$
Cl 9 %	Cl 8,95 %.

Die Bindung der Salzsäure in diesem Körper ist eine sehr lockere; beim Erwärmen entweicht dieselbe rasch unter Entfärbung der Substanz; langsam tritt diese Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur ein; eine 8 Tage im Vacuum gestandene Portion enthielt nur noch 8 % Cl (0,296 gr. gab 0,0941 AgCl) und nach zweimonatlichem Stehen an der Luft, war fast alle Salzsäure entwichen. Leicht wird die Verbindung durch Wasser, namentlich beim Kochen zerlegt; dagegen scheint sie gegen andere Lösungsmittel beständig zu sein; sie löst sich in Alkohol, Holzgeist, Aceton äusserst leicht und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung wieder in rothen Flocken ab.

Es liegt hier offenbar eine Verbindung vor, die durch einfache Anlagerung von Salzsäure an das Phtaleïn-Orcin entsteht; ob diese eine atomistische oder nur molekulare ist und an welcher Stelle des Moleküls eventuell dieselbe stattfindet, kann zur Zeit nicht mit Sicherheit entschieden werden; jedenfalls aber steht der Körper in naher Beziehung mit der oben beschriebenen Verbindung von Fluorescëin mit Schwefelsäure.

Noch viel weniger lässt sich eine Vermuthung darüber aussprechen, in welchem Zusammenhang die auffallende

Aenderung der Farbe mit der Anlagerung von Säuren steht, da Analogien derart bis jetzt kaum vorhanden sind.

Tetrabromphtaleïn-Orcin.

Brom wirkt auf Phtaleïn Orcin in alkoholischer und essigsaurer Lösung substituirend, wobei das gebildete Bromderivat sich sofort als schweres, gelbes Pulver abscheidet.

Zur Darstellung der Tetrabrom-Verbindung eignet sich am Besten die essigsaure Lösung. Zu einer Lösung von reinem Phtaleïn-Orcin in Eisessig wurde in der Siedehitze Brom im Ueberschuss zugegeben: es entweicht sofort viel HBr und es fällt momentan ein schweres, krystallinisches, gelbes Pulver aus; nach längerem Stehen hatte sich alles Phtaleïn als Substitutionsproduct abgeschieden.

Das gelbe Pulver wurde nach Entfernung der Mutterlauge so lange mit Essigsäure ausgekocht, bis letztere sich nicht mehr färbte, wobei dasselbe beinahe farblos wird. Da die Substanz sich wegen ihrer Unlöslichkeit nicht umkrystallisiren liess, wurde sie direkt bei 140° getrocknet und analysirt.

0,337 gr. gab 0,3757 AgBr.

gef.	ber. f. $C_{22}H_{12}O_5Br_4$
Br 47,44 %	Br 47,38 %

Analyse und sonstige Eigenschaften zeigen, dass der Körper durch einfache Substitution entstandenes Tetrabromphtaleïn-Orcin ist.

In Alkalien löst er sich leicht mit fast schwarzer Farbe, die beim Verdünnen dunkelbraun wird: diese Lösung zeigt eine eigenthümliche, schwärzlich grüne Fluorescenz. In fast allen Lösungsmitteln, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform ist er kaum löslich; nur in einem Gemisch von Aceton und Schwefelkohlenstoff löst er sich in etwas erheblicher Menge und scheidet sich aus der concentr. Lösung in kleinen, körnigen Krystallen ab.

Die Farbe ist eine schwach gelbliche und das specifische Gewicht ein sehr hohes. Beim Erhitzen verkohlt er.

In alkoholischer Lösung geht die substituirende Wirkung des Broms weiter unter Bildung von

Pentabromphtalëin-Orcin.

Zu einer Lösung von Phtalëin-Orcin in absolutem Alkohol wurde überschüssiges Brom in der Kälte zugegeben; die Flüssigkeit erwärmt sich stark und scheidet momentan ein schweres, gelbes Pulver ab; dasselbe wurde ebenfalls durch Auskochen mit Alkohol, so lang dieser sich noch färbte, gereinigt, getrocknet und analysirt.

0,4067 gr. Subst. gab 0,512 Ag Br.

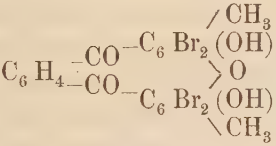
gef.	ber. f. $C_{22} H_{11} O_5 Br_5$
Br 53,57 %	53 %

Die Substanz ist dem Tetrabromphtalëin-Orcin in jeder Hinsicht so ähnlich, dass sie nur durch die Analyse davon unterschieden werden kann.

Die auffallende Thatsache, dass die Bromirung hier in kalter, weingeistiger Lösung weiter geht, als in siedender, essigsaurer, ist ein neuer Beweis für die schon häufig gemachte Beobachtung, dass Essigsäure der substituirenden Wirkung des Brom's hindernd entgegentritt. Was die Stellung der Bromatome in diesen beiden Substitutionsproducten angeht, so sind folgende Schlüsse ziemlich berechtigt. Für das Tetranitrofluorescëin ist es nachgewiesen, dass die vier Nitrogruppen in den beiden Resorcinresten stehen, da dasselbe bei der weiteren Zersetzung mit Salpetersäure Phtalsäure und keine Nitrophtalsäure liefert. Diese Beständigkeit des Phtalsäurerestes gegen substituirende Agentien macht dieselbe Annahme für das Tetrabromphtalëin-Orcin wahrscheinlich. Für letzteren Fall liegen dann weiter 2 Möglichkeiten vor; entweder steht das Brom in den Methylgruppen oder in den Benzolkernen. Die Beständigkeit des Körpers gegen Alkalien, wovon er auch beim Kochen nicht

verändert wird, spricht für die letztere Annahme, und es bleibt dann nur noch eine Möglichkeit, nämlich die gleichmässige Vertheilung der vier Br-Atome auf beide Orcinreste, da jeder derselben nur noch 2 H im Benzolkerne enthält.

Es wird demnach für das Tetrabromphtalëin-Orcin die Structurformel



die wahrscheinlichste bleiben.

In der Pentrabromverbindung müsste dann weiter ein Wasserstoff im Phtalsäurereste substituirt sein.

Der experimentelle Beweis für diese Ansicht wird sich jedenfalls auch durch Zersetzung der Verbindungen mit Salpetersäure in der oben angedeuteten Weise liefern lassen, woran mich bisher der Mangel an Material verhindert hat.

Phtalin-Orcin.

Sämmtliche Phtalëine werden in alkalischer Lösung durch Zinkstaub unter Entfärbung der Flüssigkeit reducirt. Von den dabei entstehenden und mit dem Namen „Phtaline“ bezeichneten Körpern war bisher nur das Gallin und Phtalin-Phenol [1]) untersucht; das erste entsteht aus dem Gallëin durch Aufnahme von 6 H und hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_7$, letzteres dagegen enthält nur 2 H mehr als das betreffende Phtalëin.

Das Reductionsproduct des Fluorescëin's ist wegen seiner Unbeständigkeit nicht zu isoliren; ebensowenig ist das Phtalin des Hydrochinons bekannt. Es schien von Interesse, auch das Verhalten der Phtalëine der Bioxybenzole Reductionsmitteln gegenüber zu constatiren und

1) A. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. IV, 659, 663.

es wurde desshalb das Phtalin-Orcin, das sich wegen seiner Beständigkeit hierzu besonders eignete, weiter untersucht.

Zur Darstellung desselben versetzt man eine Lösung von Phtalëin-Orcin in verdünnter Natronlauge mit wenig Zinkstaub: schon in der Kälte tritt die Reaction ein und wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade rasch zu Ende geführt unter gänzlicher Entfärbung der Flüssigkeit. Merkwürdiger Weise erfolgt diese Reduction bei Anwendung von Kalilauge nur sehr langsam und schwierig.

Die farblose Lösung lässt sich ohne Oxidation des gebildeten Phtalins an der Luft von dem überschüssigen Zinkstaub abfiltriren. Beim Ansäuren mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure fällt das Phtalin in weissen Flocken aus. Die Substanz ist in trockenem Zustande ziemlich beständig, wenn sie aus absolut reinem Phtalëin dargestellt ist; selbst bei sehr geringen Mengen Verunreinigungen dagegen findet bald an der Luft theilweise Oxidation statt; rasch erfolgt diese auch bei der reinen Substanz beim Erhitzen.

Ein eigenthümliches Verhalten zeigt die Verbindung Säuren gegenüber. Im trocknen Zustande kann sie mit concentr. Salzsäure gekocht werden, ohne sich zu verändern, setzt man dagegen zu der alkalischen Lösung derselben in der Wärme concentr. Salzsäure, so findet sofort Oxidation statt und es fällt das regenerirte Phtalëin in rothen Flocken aus. In verdünnter, kalter Lösung erfolgt diese Umwandlung beim Zusatz von Salzsäure nicht; ebensowenig durch schwächere Säuren, z. B. Essigsäure, in der Siedehitze.

In Wasser ist das Phtalin-Orcin schwer löslich; ausserordentlich leicht dagegen in Alkohol, Holzgeist, Aceton und Essigsäure.

Es konnte bis jetzt nicht im krystallisirten und für die Analyse geeigneten Zustande erhalten werden; da ausserdem letztere bei dem hohen Molekulargewicht nur

schwierig über den Mehr- oder Mindergehalt von zwei H entscheiden kann, so wurde die Zusammensetzung der Verbindung auf indirekte Weise durch Ueberführung in die gut krystallisirende und sehr beständige Acetylverbindung ermittelt, durch welche sich zugleich die Anzahl der OH-Gruppen constatiren liess.

Es wurde zu diesem Zweck im Vacuum getrocknetes Phtalin-Orcin mit dem 3fachen Gewicht von Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht; die Substanz löst sich farblos und nach einstündigem Erhitzen ist die Reaction beendet. Beim Erkalten krystallisirt bereits ein Theil der Acetylverbindung aus; auf Zusatz von Alkohol scheidet sich beim längeren Stehen auch der Rest fast vollständig in farblosen Blättchen ab. Dieselben wurden von der Mutterlauge getrennt, mit heissem Alkohol mehrmals ausgewaschen und aus Benzol umkrystallisirt.

Man erhält so die Substanz leicht in farblosen, würfelähnlichen, kleinen Krystallen, die durch ihren constanten Schmelzpunkt etc. als rein characterisirt sind.

Die Analyse der bei 130° getrockneten Substanz führt zu der Formel $C_{22}H_{16}O_4(C_2H_3O)_2$

0,2481 gr. gab 0,6574 CO_2 u. 0,109 H_2O

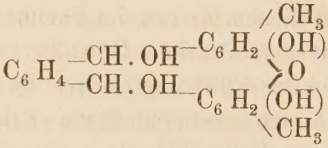
gef.	ber.
C 72,26 %	C 72,55 %
H 4,88	H 5,11

Diese Formel resultirt auf einfache Weise aus der des Phtaleïn-Orcins, wenn man annimmt, dass dasselbe bei der Reduction 4 H aufnimmt und das entstandene Phtalin durch Einwirkung des Essigsäureanhydrids zunächst ein Molekül Wasser abgiebt und zugleich 2 H aus den beiden OH-Gruppen gegen Acetyl austauscht.

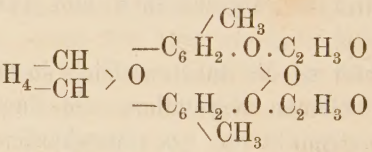
$$C_{22}H_{16}O_5 + 2H_2 = C_{22}H_{20}O_5$$
$$C_{22}H_{20}O_5 + 3(C_2H_3O)_2O = C_{22}H_{16}O_4(C_2H_3O)_2 + 4C_2H_4O_2.$$

Die einfachste Erklärung für diese beiden Reactionen ist folgende.

Beim Phtaleïn-Orcin werden durch den nascirenden Wasserstoff die beiden CO-Gruppen unter Aufnahme von vier H in die Carbinolgruppe CH . OH übergeführt und es kommt dem Phtalin die Formel



zu. Durch Einwirkung des Essigsäureanhydrids werden zunächst die beiden OH in den Orcinresten in die Gruppe $O . C_2 H_3 O$ verwandelt und zu gleicher Zeit tritt zwischen den beiden anderen OH Anhydridbildung ein. Es entsteht dadurch der Körper:



der als Diacetyl-Phtalin-Orcin-Anhydrid zu bezeichnen wäre.

Die Substanz ist in Alkohol, Aceton, Essigsäure schwer löslich, leicht in Benzol und Toluol, schmilzt bei 211° (uncorr.) und zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen unter Verkohlung.

Durch Alkalien wird sie in alkoholischer Lösung beim Kochen leicht zerlegt in Essigsäure und Phtalin-Orcin, das seinerseits durch die bekannten Reactionen in Phtaleïn übergeführt wurde.

Bei einem Vergleiche des Fluorescëins mit dem Phtaleïn-Orcin ergiebt sich trotz ihrer analogen, empirischen Zuzammensetzung eine auffallende Verschieden-

heit in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten, die auf eine für die Theorie der Phtaleïne besonders interessante Verschiedenheit ihrer Constitution schliessen lässt.

Das Fluorescëin entsteht mit Leichtigkeit schon beim blossen Erhitzen von Resorcin und Phtalsäureanhydrid, seine Hydroverbindung ist sehr unbeständig, sein Derivat, das Dichlorphtaleïn-Phenol-Anhydrid nimmt bei der Reduction nur 2 H auf, durch Einwirkung von PCl_5 tauscht es leicht seine Hydroxyle gegen Cl aus, vor Allem aber ist es durch seine physikalischen Eigenschaften und als Farbstoff vor den übrigen Phtaleïnen ausgezeichnet.

Das Phtaleïn-Orcin entsteht, analog den meisten, übrigen Phtaleïnen, erst unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel, sein Phtalin ist beständig und entsteht durch Aufnahme von 4 H, mit PCl_5 behandelt liefert es kein Chlorderivat und endlich ist es kein Farbstoff.

Da in allen Phtaleïnen die aus der Phtalsäure herstammende Gruppe $C_6 H_4 C_2 O_2$ als gleich constituirt angenommen werden darf und weiterhin im Resorcin und Orcin wegen ihres sonstigen, analogen, chemischen Verhaltens dieselbe relative Stellung der beiden Hydroxyle grosse Wahrscheinlichkeit hat, so bleibt als Ursache für die Verschiedenheit der Phtaleïne nur ein Punkt, die verschiedene Stellung der CO-Gruppen zu den Hydroxylen, zu berücksichtigen.

Mit der Erledigung dieser Frage beim Fluorescëin und Phtaleïn-Orcin würde es zugleich gelingen, eine der interessantesten und wichtigsten Fragen für das Studium der Phenolfarbstoffe, der „Zusammenhang zwischen Farbe und chemischer Constitution“ im Wesentlichen zum Abschluss zu bringen.

Zum Schluss erfülle ich die angenehme Pflicht, Herrn Prof. A. Baeyer, meinem hochverehrten Lehrer, meinen herzlichen Dank dafür auszusprechen, dass er mich auf dieses Gebiet hingewiesen und bei der Ausführung dieser Arbeit stets mit seinem freundlichen Rathe unterstützt hat.